

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172406

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

C08F 2/00
C08F 2/00
C08F 2/20
C08F 14/06

(21)Application number : 04-351744

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.12.1992

(72)Inventor : TACHIBANA HIROMITSU
MORIYAMA YOSHIHIRO
YAMAMOTO DAIZO

(54) METHOD FOR POLYMERIZING VINYL CHLORIDE-BASED MONOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To shorten the reactional time, prevent scales from depositing on an apparatus wall and efficiently produce a polymer of good quality by charging a deaerated polymerizer with preheated, deaerated and deionized water, a dispersing agent and a vinyl chloride-based monomer in parallel, increasing the temperature and then carrying out the polymerizing reaction.

CONSTITUTION: A deaerated polymerizer is charged with preheated, deaerated and deionized water, an aqueous solution of a dispersing agent and a vinyl chloride-based monomer in parallel under stirred conditions and the mixture is heated to a prescribed temperature. A polymerization initiator is then charged therein to carry out the polymerizing reaction. The preheated, deaerated and deionized water in a state of the dispersing agent, dissolved and contained therein at 50-100°C is fed to the polymerizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172406

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/00	M E A	7442-4 J		
	M A H	7442-4 J		
2/20	M B F	7442-4 J		
14/06				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-351744	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)12 月 7 日	(72)発明者	立花 博光 兵庫県高砂市時光寺町 9 - 3 - 209
		(72)発明者	森山 良弘 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 4 - 10 - 31
		(72)発明者	山本 大三 兵庫県高砂市阿弥陀一丁目11番地20- 2 - 202
		(74)代理人	弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系単量体の重合方法

(57)【要約】

【構成】 重合器を脱気し、予熱し脱気した脱イオン水（予熱脱気水）、分散剤水溶液及び塩化ビニル系単量体を攪拌下に並行して仕込み、重合器内容物が所定の重合温度に到達しないときは該温度まで昇温した後、水媒体に乳化または分散させた重合開始剤を仕込むことにより重合反応を開始させることを特徴とする塩化ビニル系単量体の重合方法。

【効果】 重合仕込み時間及び昇温時間を大巾に短縮できるとともに、スケール生成量が少なく、重合体の品質も良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合器を脱気し、予熱し脱気した脱イオン水（予熱脱気水）、分散剤水溶液及び塩化ビニル系単量体を攪拌下に並行して仕込み、重合器内容物が所定の重合温度に到達しないときは該温度まで昇温した後、水媒体に乳化または分散させた重合開始剤を仕込むことにより重合反応を開始させることを特徴とする塩化ビニル系単量体の重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塩化ビニル系単量体の改良された重合方法、詳しくは重合器壁面におけるスケール生成の防止を図り、良好な品質の重合体を生産性高く得ることができる塩化ビニル系単量体の重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来一般的に、塩化ビニル系単量体の懸濁重合は、重合器に純水、分散剤、重合開始剤、その他添加剤を仕込んで重合器を脱気した後に該単量体を仕込み、次いで重合器ジャケットに温水を循環させて重合器内容物を所定の重合温度まで昇温することによって重合反応を開始させてきた。しかし、大型重合器を使用する際に従来の方式を採用すると仕込量が多いので仕込み時間が長くなり、また所定の重合温度までの昇温に長時間を要するため、重合器の単位容積当たりの生産性は低下することになる。

【0003】 この問題を解決するために、脱気した重合器に塩化ビニル系単量体と重合開始剤を仕込んだ後に、予熱脱気水及び分散剤を仕込み重合する方法（特開昭 58-21408）、重合器に加熱水と塩化ビニル系単量体の各々の全仕込み量の 70 重量%以上を同時に仕込み、この仕込み中に懸濁剤（分散剤）の全仕込み量の少なくとも 20 重量%以上を仕込み、単量体の仕込み量が全仕込み量の 30%から 100%に達するまでの間で、かつ単量体の水に対する重量比が 1.5 以下の時点で重合開始剤を仕込み重合する方法（特開平 1-172407）、予め 50℃から 90℃に加温した水と 50℃未満の塩化ビニル系単量体との各々の全仕込み量の 60 重量%以上を熱交換しながら連続して同時に重合器に仕込み重合する方法（特開平 4-149204）等が知られている。しかし、特開昭 58-21408の方法には、重合開始剤を含む塩化ビニル系単量体に予熱脱気水が接触すると直ちに重合が開始され、水の量が不十分な状態で塩化ビニル系単量体が重合器壁面に接触するのでスケールが発生しやすいという欠点がある。特開平 1-172407は操作が複雑であること、また特開平 1-172407や特開平 4-149204のごとく加熱水と塩化ビニル系単量体の同時仕込み中に、或いは仕込み終了後に分散剤と通常の重合開始剤を仕込むと、単量体の分散が不完全な状態で直ちに重合が開始されるため、得られ

る重合体の品質が低下する。また、これらの重合方法は重合安定性の面からも懸念がある。特に大型重合器を使用する場合は、仕込み量が多いため重合開始剤や分散剤の仕込み量を誤ると重合反応が暴走したり、悪品質の重合体が多量発生するという問題がある。またこの場合、仕込みミスが判った時点で重合禁止剤の投入等で重合を停止しても、その後始末に多大の時間と費用を必要とする。

【0004】

10 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、重合器壁面におけるスケール生成の防止を図り、良好な品質の重合体を生産性高く得ることができる塩化ビニル系単量体の重合方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、重合器を脱気し、予熱し脱気した脱イオン水（予熱脱気水）、分散剤水溶液及び塩化ビニル系単量体を攪拌下に並行して仕込み、重合器内容物が所定の重合温度に到達しないときは該温度まで昇温した後、水媒体に乳化または分散させた重合開始剤を仕込むことにより重合反応を開始させることを特徴とする塩化ビニル系単量体の重合方法を内容とするものである。

【0006】 以下に本発明を詳しく説明する。本発明は、所定重合温度に昇温するまでに全量の塩化ビニル系単量体を水媒体中に分散させ、良好な分散状態を確保した状態で重合開始剤を仕込んで重合を開始するものである。このとき重合開始剤を水媒体に乳化または分散させて仕込むことにより、重合開始剤が先ず水媒体全体に分散し、次いで単量体油滴に吸収されるため、油滴間の重合開始剤濃度が均一となり、粒子径やフィッシュアイの良好な品質の重合体を取得できる。また本発明では予熱脱気水、分散剤、単量体などの仕込み量に誤りがあっても、この仕込み過程では重合開始剤が不在であるので異常重合を起こすことなく復帰させることができる。また、所定重合温度到達後に重合開始剤の仕込み量に誤りがあっても、既に単量体の安定な分散状態を確保しているので重合速度が加速または遅延するのみで、重合体の品質や重合安定性は特に問題がない。更に、本発明によれば、塩化ビニル系単量体が完全に分散した状態で重合開始剤を仕込むので重合開始剤を含む単量体と重合器壁面との直接の接触を回避でき、従ってスケールの発生が少ない。また、予熱脱気水を使用するので、所定重合温度までの昇温時間を短縮でき生産性が向上するなどの利益がある。

【0007】 予熱脱気水は重合器とは別の槽、熱交換器等を使用して製造するが、重合器への仕込温度は 50℃から 100℃の範囲がよい。50℃より低いと生産性向上効果が少なく、100℃を越えると水が蒸気となり取扱いが困難となるため好ましくない。予熱脱気水の溶存酸素濃度は、重合の操作性及び重合体の品質面から 2

ppm 以下であることが好ましい。分散剤は脱イオン水に予め溶解した水溶液の状態では重合器に仕込む。分散剤の溶解には脱気した脱イオン水を使用するのがよい。予熱脱気水、分散剤水溶液及び単量体はほぼ同時に並行して仕込めばよいが、分散剤水溶液は予熱脱気水の仕込み終了前までに全量仕込んでおくのがよい。これは単量体の良好な分散状態を確保するためである。塩化ビニル系単量体の仕込前の温度は60℃以下である。60℃を越えると、単量体の貯槽や熱交換機器内にスケールが発生するので好ましくない。好ましくは20℃から40℃の範囲である。

【0008】予熱脱気水と塩化ビニル系単量体を重合器内に仕込んだ時の内温(t ℃)と所定の重合温度(T ℃)は、昇温時間短縮の観点から、好ましくは $t \geq T-10$ 、より好ましくは $t \geq T-5$ の関係にあるのがよい。また本発明の所定重合温度は目標とする重合体の重合度によって定められ、40℃から70℃程度である。

【0009】重合開始剤は溶剤で溶液にし、乳化剤または分散剤により水媒体に乳化または分散した状態で使用する。ここで、重合開始剤が液状であれば溶剤を使用しなくてもよい。重合開始剤を単に溶剤で溶液とした状態で使用すれば重合開始剤が単量体油滴に直ちに吸収されるため油滴間に重合開始剤濃度のバラツキが生じる結果、重合体の粒子径が大きくなったりフィッシュアイが増えたり、甚だしいときは異常重合を起こしたりする。重合開始剤の乳化または分散液の重合開始剤濃度は20重量%以上がよい。重合開始剤溶液は、水100重量部に対し該溶液を20から40重量部、乳化剤または分散剤を20から200重量部、更に必要に応じて不凍液剤を0から200重量部添加して攪拌することによって乳化または分散することができる。これらの量の限界値の臨界的意義は特になく、安定に乳化または分散できればよい。乳化または分散状態の温度は重合開始剤の種類によって概ねマイナス20℃からプラス30℃の範囲である。ここでいう重合開始剤とは、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、s-ブチルパーオキシジカーボネート、イソプロピルパーオキシジカーボネート、 α -キミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等の有機過酸化物、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α , α' -アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物であって、これらは単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0010】溶剤とは、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、パラフィン等の脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジオクチルフタレート等のエステル類等で、これらは単独または2種以上組み合

わせて用いられる。重合開始剤溶液の乳化に用いる乳化剤とは、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のソルビタンエステル類、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の金属石鹸類、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のエーテル類、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル類、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等で、これらは単独または2種以上組み合わせて用いられる。重合開始剤溶液の分散に用いる分散剤とは、部分鹼化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸-ビニルエーテル共重合体、エチレノキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体等で、これらは単独または2種以上組み合わせて用いられる。また、不凍液剤とは、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等で、これらは単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0011】本発明において塩化ビニル系単量体とは、塩化ビニル単量体単独または塩化ビニル単量体とこれと共重合可能なビニル系単量体の混合物をいう。ここで、塩化ビニル単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン、酢酸ビニル、塩化アリル等が挙げられ、これらは単独または2種以上組み合わせて用いられる。本発明において重合に使用する分散剤は、重合開始剤溶液の分散に使用する上記分散剤であり、その使用量は塩化ビニル系単量体に対して0.02から1.0重量%である。本発明において重合開始剤の使用量は、重合開始剤100%濃度換算(純品)で塩化ビニル系単量体に対して0.02から1.0重量%である。本発明においては、連鎖移動剤や抗酸化剤等を適宜使用しても差し支えない。また、本発明の重合方法はリフラックスコンデンサーで重合熱を除去する重合にも適用でき、特にリフラックスコンデンサーを重合初期から稼働させる重合に好適である。

【0012】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、これらは何等本発明を限定するものでない。実施例及び比較例で使用した重合開始剤は、下記表1の組成物を-20℃で攪拌下に調製したものである。

【0013】

【表1】

5
重合開始剤の組成物 (重量%)

組 成	重合開始剤乳化又は分散液の種類 (略号)			重合開始剤溶液の種類 (略号)		
	OPP (EM)	ND (EM)	355 (EM)	OPP	ND	355
ジ-2-エチルヘキシル パーオキシジカーボネート (OPP)	50	—	—	70	—	—
ト-ブチルパーオキシ ネオデカネート (ND)	—	50	—	—	70	—
3, 5, 5-トリメチルヘキサノ イルパーオキサイド (355)	—	—	50	—	—	75
パラフィン	—	—	—	30	30	25
水	20	27	27	—	—	—
メタノール	20	15	15	—	—	—
部分鹼化ポリ酢酸ビニル	5	5	5	—	—	—
ポリオキシエチレン ソルビタンモノラウレート	5	3	3	—	—	—

表中の括弧内の E M は乳化または分散状態にあることを示す。

【0014】フィッシュアイは、生成重合体100重量部、可塑剤 (DOP) 50重量部、ジブチル錫マレエート2.0重量部、エチレングリコールモノステアレート0.5重量部、酸化チタン0.5重量部、及びカーボンブラック0.1重量部の配合物を145℃の8インチロールで8分間混練りした後取り出した0.3mm厚さのシート100cm²当たりの透明粒子の数を以て測定した。また、スケール量は、重合器内に生成した全スケール重量 (g) を重合器内壁面 (m²) 当りの量を以て表示した。

【0015】実施例1、2

攪拌機を装備した内容積35m³の重合器を脱気し、所定の温度に調整した予熱脱気水、塩化ビニルに対し0.06重量%の部分鹼化ポリ酢酸ビニルを含む水溶液及び30℃の塩化ビニルを並行して10分間で仕込んだ。このときの水と塩化ビニルの仕込み重量比は1.2で、全仕込み量は27500kgであった。仕込み終了後の温度はそれぞれ44℃、56℃であった。次いで昇温し所定重合温度57℃に達した時、重合開始剤OPP (EM) 及びND (EM) を塩化ビニルに対して各々0.017重量% (重合開始剤100%濃度換算、以下同じ) 仕込み、その後7時間重合を行った。転化率はともに82%であった。得られた重合体の平均粒子径、フィッシュアイ及び生成したスケール量を表2に示す。

【0016】比較例1

重合開始剤として重合開始剤溶液OPP及びNDを使用する以外は実施例2と同様に重合を行った。結果を表2

に示す。

【0017】実施例3

攪拌機及びリフラックスコンデンサーを装備した内容積70m³の重合器を脱気し、75℃の予熱脱気水、塩化ビニルに対して0.06重量%の部分鹼化ポリ酢酸ビニルを含む水溶液及び35℃の塩化ビニルを並行して15分間で仕込んだ。このとき水と塩化ビニルの仕込み重量比は1.2で、全仕込み量は52800kgであった。仕込み終了後の温度は66℃であった。次いで昇温し所定重合温度67℃に達した時、重合開始剤ND (EM) 及び355 (EM) を各0.022重量%と0.04重量%仕込み、直ちにリフラックスコンデンサーを稼働させて3.5時間重合した。転化率は75%であった。なお、重合発熱量はリフラックスコンデンサーと重合器ジャケットで除去し、その除熱量の比率は70対30とした。結果を表2に示す。

【0018】比較例2

実施例3において、部分鹼化ポリ酢酸ビニルを重合開始剤と同時に仕込んだ以外は、実施例3と同様に重合を行った。結果を表2に示す。

【0019】参考例

実施例3と同一の重合器を脱気し、脱気した25℃の脱イオン水、分散剤水溶液、ならびに重合開始剤ND及び355を仕込んだ後25℃の塩化ビニルを仕込んだ。仕込みには30分間を要した。次いで所定重合温度67℃に昇温した。昇温には60分間を要した。これ以外は実施例3と同様に重合した。結果を表2に示す。

【0020】

【表2】

	実施 例 1	実施 例 2	比較 例 1	実施 例 3	比較 例 2	参 考 例
予熱脱気水温度 (℃)	50	65	65	75	75	25
水、塩化ビニル仕込み 後温度 (℃)	44	56	56	66	66	25
水、塩化ビニルの 全仕込み時間 (分)	10	10	10	15	15	30
所定重合温度までの 昇温時間 (分)	15	3	3	3	3	60
生成重合体の 平均粒子径 (μm)	110	115	140	115	145	120
生成重合体のフィッシ ュアイ (個/100 cm^2)	5	4	11	3	15	4
スケール量 (g/m^2)	8	9	20	10	20	10

【0021】以上より、本発明の重合方法によれば、従来の一般的方法である参考例との比較から明かなように、重合仕込み時間及び所定重合温度までの昇温時間を大巾に短縮でき、かつスケール生成量が少なく、重合体の品質もよいことが判る。一方、溶剤に溶解させただけの重合開始剤を使用した場合（比較例1）とか、予熱脱

散剤を仕込んだ場合（比較例2）は、スケールが多く、重合体の品質は低いことが判る。

【0022】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば仕込み時間及び昇温時間を短縮でき、かつスケールの生成量が少なく、良好な品質の重合体を取得できるので、その工業的価値は極めて高い。